



138

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C07D 239/26, 241/12, 239/26 C07C 69/63, 121/46, 121/66 C07C 121/75, 121/48 C07D 213/30, C07C 69/24 C07D 213/55, C07C 69/92 C09K 19/12, 19/30, 19/34		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/05018 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1987 (27.08.87)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1987 (31.01.87)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 04 905.0 P 36 30 771.8</p> <p>(32) Prioritätsdaten: 17. Februar 1986 (17.02.86) 10. September 1986 (10.09.86)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE-SCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE). ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Trajanstrasse 12, D-6500 Mainz (DE).</p>		<p>HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3a, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Reuterallee 44, D-6100 Darmstadt (DE). WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestrasse 34, D-6103 Griesheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>	
<p>(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COMPOUNDS</p> <p>(54) Bezeichnung: OPTISCH AKTIVE VERBINDUNGEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Optically active compounds containing at least two chiral centres can be used as components of chirally tilted smectic liquid crystal phases.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Optisch aktive Verbindungen die mindestens zwei chirale Zentren enthalten, können als Komponenten chiral getilpter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

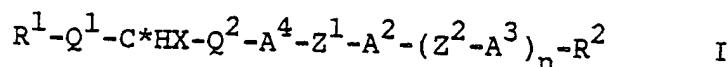
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

- 1 -

Optisch aktive Verbindungen

Die Erfindung betrifft optisch aktive Verbindungen der Formel I



5 worin

R¹ und R² jeweils eine geradkettige oder verzweigte
Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils
1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere
CH₂- bzw. CF₂-Gruppen durch eine Gruppierung
ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -CO-, -O-CO-,
10 -S-CO-, -O-COO-, -CO-O-, -CO-S-, -CH=CH-, -CHHalogen-
und -CHCN- oder auch durch eine Kombination
von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt sein
können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt
15 miteinander verknüpft sind, eine der Gruppen
R¹ und R² auch F, Cl, Br oder CN und R² auch H,

A², A³ und A⁴
jeweils unsubstituiertes oder durch ein oder
zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder CH₃-Gruppen
20 und/oder CN-Gruppen substituiertes 1,4-Phenylen,
worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N
ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin
auch ein

- 2 -

oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl- Gruppen,

z¹ und z² jeweils -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -C≡C oder eine Einfachbindung,

10 X Halogen, CN oder CH₃,

n 0 oder 1,

15 Q¹ eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂- Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen- und/ oder -CHCN- ersetzt sein kann, und

20 Q² Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen und/oder -CHCN- ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung

bedeutet,

- 3 -

mit den Maßgaben, daß

(a) R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und

5 (b) $X\text{CH}_3$ ist und/oder R^1-Q^1 - eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls
 $-A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q^2
-CO-O- bedeutet.

10 Die Verbindungen der Formel I können wie ähnliche in DE-OS 35 15 373 beschriebene Verbindungen als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

Chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit ferroelektrischen Eigenschaften können hergestellt werden, indem man Basis-Mischungen mit einer oder mehreren getilteten smektischen Phasen mit einem geeigneten chiralen Dotierstoff versetzt (L.A. Beresnev et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 327 (1982); H.R. Brand et al., J. Physique 44, (lett.), L-771 (1983). Solche Phasen können als Dielektrika für schnell schaltende Displays verwendet werden, die auf dem von Clark und Lagerwall beschriebenen Prinzip der SSFLC-Technologie (N.A. Clark und S.T. Lagerwall, Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980); USP 4,367,924) auf der Basis der ferroelektrischen Eigenschaften der chiralen getilteten Phase beruhen. In dieser Phase sind die langgestreckten Moleküle in Schichten angeordnet, wobei die Moleküle einen Tiltwinkel zur Schichtennormalen aufweisen. Beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht ändert sich die Tiltrichtung um einen kleinen Winkel bezüglich einer senkrecht zu den Schichten stehenden Achse, so daß eine Helixstruktur

- 4 -

ausgebildet wird. In Displays, die auf dem Prinzip der SSFLC-Technologie beruhen, sind die smektischen Schichten senkrecht zu den Platten der Zelle angeordnet. Die helixartige Anordnung der Tiltorientierungen der Moleküle
5 wird durch einen sehr geringen Abstand der Platten (ca. 1-2 µm) unterdrückt. Dadurch werden die Längsachsen der Moleküle gezwungen, sich in einer Ebene parallel zu den Platten der Zelle anzuordnen, wodurch zwei ausgezeichnete Tiltorientierungen entstehen. Durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Wechselfeldes kann in der eine spontane Polarisation aufweisenden flüssigkristallinen Phase zwischen diesen beiden Zuständen hin- und hergeschaltet werden. Dieser Schaltvorgang ist wesentlich schneller als bei herkömmlichen verdrillten Zellen (TN-LCD's), die auf
10 nematischen Flüssigkristallen basieren.
15

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen der derzeit verfügbaren Materialien mit chiralen getilteten smektischen Phasen (wie z.B. Sc*) ist deren relativ hohe optische Anisotropie, die durch relativ hohe Viskositätswerte
20 und/oder relativ niedrige Werte für die Spontanpolarisation bedingten nicht ausreichend kurzen Schaltzeiten, sowie, daß die dielektrische Anisotropie Werte größer Null oder, falls negativ, nur wenig von Null verschiedene Werte aufweist. Negative Werte der dielektrischen
25 Anisotropie sind erforderlich, falls die erforderliche planare Orientierung durch Überlagerung des Ansteuerfeldes mit einem AC-Haltefeld mit kleiner Amplitude bewirkt wird (J.M. Geary, SID-Tagung, Orlando/
Florida, April/Mai 1985, Vortrag 8.3).

- 5 -

Es wurde nun gefunden, daß die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilteter smektischer Mischungen die erwähnten Nachteile wesentlich vermindern kann. Die Verbindungen der Formel I sind somit 5 als Komponenten chiraler getilteter smektischer flüssigkristalliner Phasen vorzüglich geeignet. Insbesondere sind mit ihrer Hilfe chemisch besonders stabile chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit günstigen ferroelektrischen Phasenbereichen, insbesondere 10 mit breiten Sc*-Phasenbereichen, sehr günstigem Verhältnis der Rotationsviskosität zur Spontanpolarisation (γ/P), negativer oder auch positiver dielektrischer Anisotropie, niedriger optischer Anisotropie, günstiger Pitchhöhe und für derartige Phasen hohen Werten für die spontane Polari- 15 sation und sehr kurzen Schaltzeiten herstellbar. P ist die spontane Polarisation in nC/cm².

Mit der Bereitstellung der Verbindungen der Formel I wird außerdem ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungs- 20 technischen Gesichtspunkten zur Herstellung ferroelektrischer Gemische eignen, erheblich verbreitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Phasen zum 25 überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder 30 optische Anisotropie und/oder die spontane Polarisation und/oder den Phasenbereich und/oder den Tiltwinkel und/oder den Pitch und/oder die Schaltzeiten einer solchen

- 6 -

Phase zu variieren. Die Verbindungen der Formel I eignen sich ferner als Zwischenprodukte zur Herstellung anderer Substanzen, die sich als Bestandteile flüssigkristalliner Phasen verwenden lassen.

- 5 Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos, weisen relativ niedrige Werte der optischen Anisotropie und sehr günstige Werte für γ/P auf. Teilweise zeigen die Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich, es können jedoch auch isotrope oder monotrop flüssigkristalline Verbindungen der Formel I als Komponenten chiraler getilpter smektischer Phasen vorteilhaft eingesetzt werden. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie sehr stabil.
- 10
- 15 Gegenstand der Erfindung sind somit die optisch aktiven Verbindungen der Formel I, die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Phasen, sowie die beschriebenen neuen Zwischenprodukte zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.
- 20 Gegenstand der Erfindung sind auch chirale getiltete smektische flüssigkristalline Phasen mit einem Gehalt an mindestens einer optisch aktiven Verbindung der Formel I mit mindestens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom.
- 25 Gegenstand der Erfindung sind ferner Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die derartige Phasen enthalten.

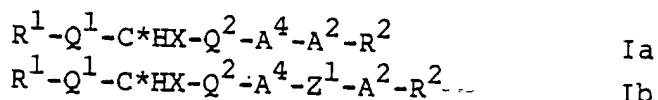
Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Ph eine 1,4-Phenylengruppe, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cy eine 1,4-Cyclohexylen-

- 7 -

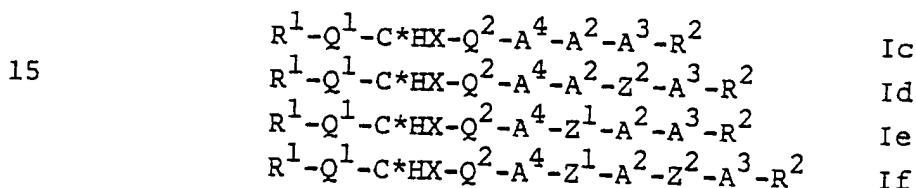
gruppe, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome ersetzt sein können und Bi eine Bicyclo(2,2,2)octylengruppe.

5 Vor- und nachstehend haben R¹, R², n, A², A³, A⁴, Q¹, Q², X, Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. C* ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend insbesondere Verbindungen der Teilformeln Ia und Ib
10 (mit zwei Ringen)

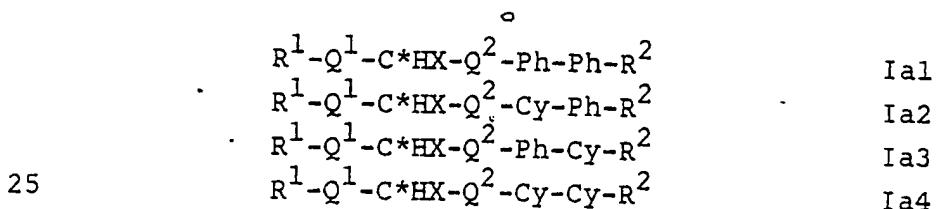


und Ic bis If (mit drei Ringen):



Darunter sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Ic, Id und Ie besonders bevorzugt.

20 Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ia umfassen solche der Teilformeln Ia1 bis Ia4:



- 8 -

Darunter sind diejenigen der Formeln Ia1 und Ia3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ib umfassen solche der Teilformeln Ib1 bis Ib4:

5	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Ph-R^2$	Ib1
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Cy-Z^1-Ph-R^2$	Ib2
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Cy-R^2$	Ib3
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Cy-Z^1-Cy-R^2$	Ib4

Darunter sind diejenigen der Formeln Ib1 und Ib3 besonders bevorzugt.

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ic umfassen solche der Teilformeln Ic1 bis Ic4:

10	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Ph-Cy-R^2$	Ic1
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Cy-Cy-R^2$	Ic2
15	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Cy-Ph-R^2$	Ic3
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Ph-Ph-R^2$	Ic4

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Id umfassen solche der Teilformeln Id1 bis Id3:

20	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Ph-Z^2-Cy-R^2$	Id1
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Cy-Z^2-Ph-R^2$	Id2
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Ph-Z^2-Ph-R^2$	Id3

Die bevorzugten Verbindungen der Formel Ie umfassen solche der Teilformeln Ie1 bis Ie5:

- 9 -

	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Ph-Ph-R^2$	Ie1
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Ph-Cy-R^2$	Ie2
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Cy-Ph-R^2$	Ie3
	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Ph-Z^1-Cy-Cy-R^2$	Ie4
5	$R^1-Q^1-C^*HX-Q^2-Cy-Z^1-Ph-Ph-R^2$	Ie5

Bevorzugt sind Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln worin R^2 Alkyl, -O-Alkyl, -CO-Alkyl, -CO-O-Alkyl, -OCO-Alkyl oder -OCOO-Alkyl bedeutet.

In den bevorzugten Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln können die Alkylreste, in denen auch eine CH_2 -Gruppe (Alkoxy bzw. Oxaalkyl) durch ein O-Atom ersetzt sein kann, geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise haben sie 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 C-Atome und bedeuten demnach bevorzugt Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy, ferner auch Ethyl, Propyl, Butyl, Undecyl, Dodecyl, Propoxy, Ethoxy, Butoxy, Undecoxy, Dodecoxy, 2-Oxapropyl (= 2-Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxypentyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6- Oxaheptyl.

A^2 , A^3 und A^4 sind bevorzugt Cy oder Ph. In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Ph vorzugsweise eine 1,4-Phenylen- (Phe), eine Pyrimidin-2,5-diyl- (Pyr), eine Pyridin-2,5-diyl- (Pyn), eine Pyrazin-3,6-diyl- oder eine Pyridazin-2,5-diyl-Gruppe, insbesondere bevorzugt Phe, Pyr oder Pyn. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht mehr als eine 1,4-Phenylengruppe, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind. Cy bedeutet vorzugsweise eine trans-1,4-Cyclohexylengruppe. Insbesondere bevorzugt

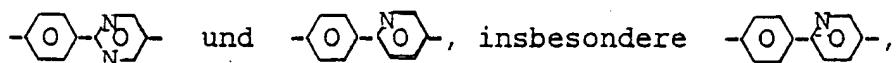
- 10 -

sind jedoch Verbindungen der Formel I, worin eine der Gruppen A², A³ und A⁴ eine in 1- oder 4-Position durch CN substituierte 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet und die Nitrilgruppe sich in axialer Position befindet, d.h.

5 die Gruppe A², A³ bzw. A⁴ die folgende Konfiguration aufweist:



Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und der vorstehenden Teilformeln, die eine Gruppierung -Ph-Ph- enthalten. -Ph-Ph- ist vorzugsweise -Phe-Phe-, Phe-Pyr oder Phe-Pyn. Besonders bevorzugt sind die Gruppen



sowie ferner unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch Fluor substituiertes 4,4'-Biphenylyl.

15 Z¹ und Z² sind bevorzugt Einfachbindungen, in zweiter Linie bevorzugt -O-CO-, -CO-O-, -C≡C- oder -CH₂CH₂- Gruppen.

Besonders bevorzugt für Z¹ ist -CO-O-, -O-CO-, -C≡C- oder -CH₂CH₂-, insbesondere die -CH₂CH₂- und die -C≡C-Gruppe.

20 X bedeutet in den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln Halogen, CN oder CH₃, vorzugsweise Halogen oder CH₃. Halogen ist vorzugsweise Brom oder Chlor, insbesondere bevorzugt Chlor.

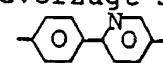
- 11 -

Die bevorzugte Bedeutung von Q^2 ist Alkylen mit 1 bis 2 C-Atomen, -O-, -O-CO-, -COO- und $-CH_2O-$. Besonders bevorzugt sind -CO-O- und $-CH_2O-$, insbesondere -CO-O-. Weitere bevorzugte Bedeutungen von Q^2 , insbesondere im
 5 Falle $X=CH_3$, sind $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2)_p-CO-O-$, $-(CH_2)_p-O-CO-$ und $-(CH_2)_p-O-$, wobei p 1 bis 3 bedeutet.

Falls Q^2 -CO-O- bedeutet und $A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybi-phenyl-4-yl ist, bedeutet X CH₃ und/oder R²-Q¹ ist eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen.

10 Falls Q² -CO-O-, A⁴-Z¹-A² 4'-Biphenyl-4-yl und X Halogen bedeutet, ist R² vorzugsweise Alkyl mit 1-12 C-Atomen (vorzugsweise geradkettiges oder zweifach verzweigtes Alkyl mit 4-10 C-Atomen), Alkenyloxy mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen, Perfluoralkyl oder Perfluoralkoxy
 15 mit jeweils vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, worin jeweils auch eine oder mehrere (jedoch nicht mehr als die Hälfte der vorhandenen) CF₂-Gruppen durch -CHHalogen- und/oder -CH₂- ersetzt sein können.

20 Q¹ ist vorzugsweise eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂-Gruppe durch -O-, -O-CO- oder -CO-O- ersetzt sein kann.

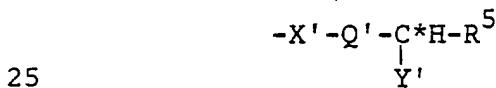
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, die
 25 eine Gruppe  enthalten. Diese Verbindungen zeigen völlig überraschend wesentlich höhere Werte für die Spontanpolarisation als ähnliche Phenylpyrimidin- oder Biphenyl-Verbindungen.

- 12 -

Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln mit verzweigten Flügelgruppen R¹ bzw. R² können von Bedeutung sein. Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als zwei Kettenverzweigungen. R¹ ist
 5 vorzugsweise eine geradkettige Gruppe oder eine verzweigte Gruppe mit nicht mehr als einer Kettenverzweigung.

Bevorzugte verzweigte Reste R¹ sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), tert.-Butyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl),
 10 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl.

15 Der Rest R¹-Q¹ ist ein mindestens einfach verzweigter und gegebenenfalls optisch aktiver organischer Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Vorzugsweise ist dann das asymmetrische Kohlenstoffatom mit zwei unterschiedlich substituierten C-Atomen, einem H-Atom und
 20 einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen (insbesondere F, Cl oder Br), Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 5 C-Atomen und CN verknüpft. Der optisch aktive organische Rest hat vorzugsweise die Formel,



worin X' -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-, -O-, -S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO- oder eine Einfachbindung,

- 13 -

Q' Alkylen mit 1 bis 5 C-Atomen, worin auch eine nicht mit X' verknüpfte CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, oder eine Einfachbindung,

5 Y' CN, Halogen, Methyl oder Methoxy, und

10 R⁵ eine von Y verschiedene Alkylgruppe mit 1 bis 15 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O- und/oder -CH=CH- ersetzt sein können,

bedeutet.

X' ist vorzugsweise -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-COO- (trans) oder eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind -CO-O-/ -O-CO- oder eine Einfachbindung.

15 Q' ist vorzugsweise -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung.

Y' ist vorzugsweise CH₃, -CN oder Cl, insbesondere bevorzugt CN.

20 R⁵ ist vorzugsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 7, C-Atomen.

Unter den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, in denen X und Y' nicht gleichzeitig Methyl bedeuten.

- 14 -

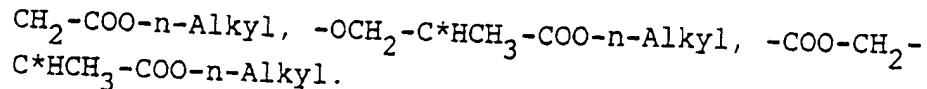
Unter den Verbindungen der Formel I sowie Ia bis Iq sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenen Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, wo-
rin R² eine geradkettige Alkyl- oder Perfluoralkyl-
Gruppe mit jeweils 1-12, vorzugsweise 5-12, C-Atomen
ist, worin auch eine oder mehrere CH₂- bzw. CF₂-Gruppen
durch eine Gruppierung ausgewählt aus der Gruppe -O-,
10 -S-, -CO-, -OCO-, -O-COO-, -CO-O- und -CH=CH- oder auch
durch eine Kombination von zwei geeigneten Gruppierungen
ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt
miteinander verknüpft sind. R² bedeutet entsprechend
vorzugsweise Alkyl, -O-Alkyl, -S-Alkyl, -O-CO-Alkyl
15 oder -COO-Alkyl, worin Alkyl eine geradkettige Alkyl-,
Alkenyl-, Perfluoralkyl- oder Polyfluoralkylgruppe
mit jeweils 1-12 C-Atomen, vorzugsweise geradkettiges
Alkyl, ist.

Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Bedeutungen
20 für optisch aktive Reste R¹ in diesen bevorzugten Ver-
bindungen ist im folgenden angegeben:

-O-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-
C*HCH₃-n-Alkyl, -O-CH₂-CH₂-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -C*HCH₃-
n-Alkyl, -CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -COO-C*CHCH₂-n-Alkyl-,
25 -COO-CH₂-C*HCH₃-n-Alkyl, -O-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-
C*HCH₃-CH₂-O-n-Alkyl, -OCO-C*HCl-n-Alkyl, -OCO-C*HCl-
CHCH₃-CH₃, -OCO-C*HCl-C*HCH₃-C₂H₅, -OCO-C*HCl-CH₂-CHCH₃-
CH₃, -OCO-C*HCl-C(CH₃)₃, -COO-C*HCH₃-COO-n-Alkyl, -O-CO-
C*HCH₃-O-n-Alkyl, -OCH₂-C*HCH₃-O-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-
30 CH₂-O-n-Alkyl, -OC*HCH₃-CH₂-COO-n-Alkyl, -COO-C*HCH₃-

- 15 -



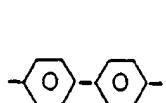
Eine kleine Gruppe von besonders bevorzugten Verbindungen der Formeln I24 bis I45 ist im folgenden aufgelistet:

5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I24
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I25
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_7\text{F}_{15}$	I26
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$	I27
10	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*CHCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH-}$ C_3H_7	I28
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-}$ C_3H_7	I29
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-O-C}_5\text{H}_{11}$	I30
15	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_8\text{H}_{17}$	I31
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	I32
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I33
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	I34
	$(\text{CH}_3)_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I35
	$(\text{CH}_3)_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I36
20	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HBr-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_7\text{H}_{15}$	I37
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HBr-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	I38
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_6\text{F}_{13}$	I39
	$\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_7\text{F}_{13}$	I40
25	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HF-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-OC}_6\text{H}_{13}$	I41
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HF-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	I42
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C*HCH}_3\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-(CF}_2)_5\text{-CH}_3$	I43
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_9\text{H}_{19}$	I44
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-C*HCl-COO-A}^4\text{-Z}^1\text{-A}^2\text{-(Z}^2\text{-A}^3\text{)}_n\text{-C}_7\text{H}_{14}$	I45

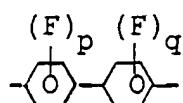
- 16 -

In den Verbindungen der Formel I sowie in den vor- und nachstehenden Teilformeln ist $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-$ vorzugsweise eine Gruppe der folgenden Formeln 1 bis 16 oder deren Spiegelbild:

5



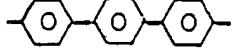
1



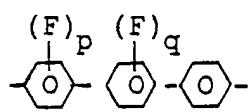
2

 $(p = 1, 2, 3, \text{ oder } 4;$
 $q = 0, 1, 2, 3 \text{ oder } 4)$

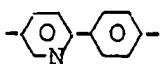
10



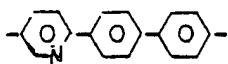
3



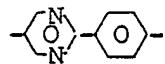
4



5

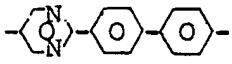


6

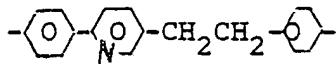


7

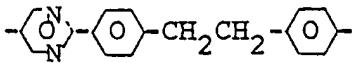
15



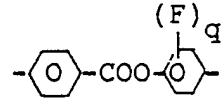
8



9

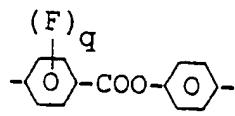


10

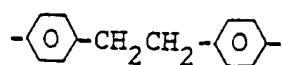


11

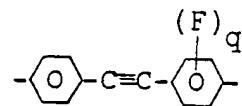
- 17 -



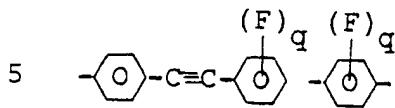
12



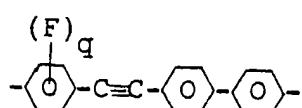
13



14



15

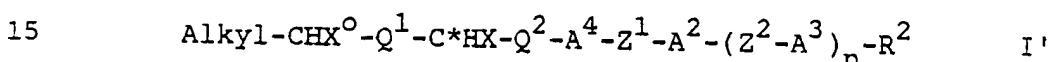


16

Gruppen der Formeln 1, 5, 7, 9, 10, 11, 12, 13 und 14, insbesondere diejenigen der Formeln 5 und 7, sind besonders bevorzugt.

10 Diejenigen der vorstehend genannten Formeln, die eine oder mehrere Gruppen Dio, Dit, Pip und/oder Pyr enthalten, umschließen jeweils die beiden möglichen 2,5-(Dio, Dit, Pyr) bzw. 1,4-Stellungsisomeren (Pip).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I',



worin Alkyl eine Alkylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen und X^O Halogen, CN oder CH₃ bedeutet und Q¹, X, Q², A⁴, Z¹, A², Z², A³, n und R² die bei Formel I angegebenen Bedeutungen haben, mit den Maßgaben, daß

20 (1) X CH₃ bedeutet, falls

(a) -A⁴-Z¹-A²-(Z²-A³)_n-R² 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und Q² -CO-O- bedeutet, oder

- 18 -

(b) $-A^4-Z^1-A^2-(Z^2-A^3)_n-R^2$ $4'$ -Alkanoyloxybiphenyl-
 4-yl und Q^2 -CO-O- oder $-CH_2-O-CO-$ bedeutet,
 und

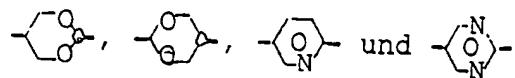
5 (2) mindestens eine der Gruppen A^2 , A^3 und A^4 -
 oder darstellt, falls Alkyl- $CHX^0-Q^1-C^*HX$
 6-Methyl-2-heptyl und Q^2 $-CH_2CH_2-O-$ oder
 $-CH_2CH_2-OOC-$ bedeutet.

X⁰ ist vorzugsweise CH_3 . Alkyl ist vorzugsweise Methyl
 oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. Insbesondere
 10 bevorzugt sind somit Verbindungen der Formel I', worin
 R^1 eine Isopropyl-Gruppe ist. In den bevorzugten Verbin-
 dungen der Formel I' sind diejenigen besonders bevor-
 zugt, worin X CH_3 bedeutet. Q^1 ist hier vorzugsweise
 15 Alkylen mit 3 C-Atomen, worin auch eine CH_2 -Gruppe durch
 $-O-$, $-O-CO-$ oder $-CO-O-$ ersetzt sein kann. Vorzugsweise
 ist Q^1 jedoch $-CH_2-CH_2-CH_2-$.

In den bevorzugten Verbindungen der Formel I' ist Q^2
 vorzugsweise Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch
 eine CH_2 -Gruppe durch $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ und/oder
 20 $-CHHalogen$ (Halogen ist vorzugsweise Cl oder Br) er-
 setzt sein kann. Bevorzugte Bedeutungen von Q^2 sind
 somit insbesondere $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2-O-$, $-CH_2CH_2-OOC-$, $-CH_2-CH_2-COO-$, $-CH_2-COO-$,
 $-CH_2-COO-CH_2-$, $-CHHalogen-COO-$ und $-CHHalogen-CH_2-O-$.

25 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I',
 worin Q^2 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH_2CH_2-$ bedeutet und
 A^4 einen Ring ausgewählt aus der Gruppe

- 19 -



darstellt.

Die bevorzugten Bedeutungen für A^2 , A^3 , A^4 , Z^1 , Z^2 , n und R^2 sind dieselben wie bei Formel I.

5 Die Verbindungen der Formel I, worin R^1-Q^1- eine Gruppe mit zwei Verzweigungen ist, sind bevorzugt. Diese Verbindungen weisen besonders günstige S_c -Phasenbereiche auf.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden hergestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch *in situ* gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

20 So können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

25 Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise $-CH=CH-$ -gruppen in Betracht, ferner z.B. freie oder veresterte Hydroxygruppen, aromatisch gebundene Halogenatome oder Carbonylgruppen. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Re-

- 20 -

duktion entsprechen der Formel I, können aber an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ -Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ -Gruppe eine $-\text{CO}-$ -Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell
5 (z.B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z.B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0° und etwa 200° sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem
10 inerten Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig
15 Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z.B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z.B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit
20 Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrig-alkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem
25 hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ -Brücken enthalten, reduziert werden.

- 21 -

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH₄ reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°. Doppelbindungen können (auch in Gegenwart von CN-Gruppen!) mit NaBH₄ oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden; so entstehen z.B. aus 1-Cyancyclohexenderivaten die entsprechenden Cyclohexanderivate.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) erhalten werden.

15 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, z.B. auch gemischte Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1 - 4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

20 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole bzw. Phenole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate bzw. Phenolate, vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

25 Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyl-

- 22 -

triamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z.B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z.B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50° und +250°, vorzugsweise zwischen -20° und +80°. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol oder Phenol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogen-carbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder

- 23 -

Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin,
5 daß man den Alkohol bzw. das Phenol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat bzw. -phenolat überführt, z.B. durch Behandlung mit ethanolischer Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und zusammen mit Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat unter Röhren in Aceton
10 oder Diethylether suspendiert und diese Suspension mit einer Lösung des Säurechlorids oder Anhydriids in Diethylether, Aceton oder DMF versetzt, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen etwa -25° und +20°.

Dioxanderivate bzw. Dithianderivate der Formel I werden
15 zweckmäßig durch Reaktion eines entsprechenden Aldehyds (oder eines seiner reaktionsfähigen Derivate) mit einem entsprechenden 1,3-Diol bzw. einem entsprechenden 1,3-Dithiol (oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate) hergestellt, vorzugsweise in Gegenwart eines inerten
20 Lösungsmittels wie Benzol oder Toluol und/oder eines Katalysators, z.B. einer starken Säure wie Schwefelsäure, Benzol- oder p-Toluolsulfonsäure, bei Temperaturen zwischen 20° und etwa 150°, vorzugsweise zwischen 80° und 120°. Als reaktionsfähige Derivate der Ausgangsstoffe
25 eignen sich in erster Linie Acetale.

Die genannten Aldehyde und 1,3-Diole bzw. 1,3-Dithiole sowie ihre reaktionsfähigen Derivate sind zum Teil bekannt, alle können ohne Schwierigkeiten nach Standardverfahren der organischen Chemie aus literaturbekannten
30 Verbindungen hergestellt werden. Beispielsweise sind die

- 24 -

Aldehyde durch Oxydation entsprechender Alkohole oder durch Reduktion entsprechender Carbonsäuren oder ihrer Derivate, die Diole durch Reduktion entsprechender Diester und die Dithiole durch Umsetzung entsprechender Dihalo-

5 genide mit NaSH erhältlich.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können entsprechende Säureamide, z.B. solche in denen an Stelle des Restes X eine CONH₂-Gruppe steht, dehydratisiert werden. Die Amide sind z.B. aus entsprechenden Estern oder Säure-

10 halogeniden durch Umsetzung mit Ammoniak erhältlich. Als wasserabspaltende Mittel eignen sich beispielsweise an-organische Säurechloride wie SOCl₂, PCl₃, PCl₅, POCl₃, SO₂Cl₂, COCl₂, ferner P₂O₅, P₂S₅, AlCl₃ (z.B. als Doppelverbindungen mit NaCl), aromatische Sulfonsäuren

15 und Sulfonsäurehalogenide. Man kann dabei in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen etwa 0° und 150° arbeiten; als Lösungsmittel kommen z.B. Basen wie Pyridin oder Triethylamin, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, oder

20 Xylol oder Amide wie DMF in Betracht.

Zur Herstellung der vorstehend genannten Nitrile der Formel I kann man auch entsprechende Säurehalogenide, vorzugsweise die Chloride, mit Sulfamid umsetzen, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Tetramethylen-

25 sulfon bei Temperaturen zwischen etwa 80° und 150°, vorzugsweise bei 120°. Nach üblicher Aufarbeitung kann man direkt die Nitrile isolieren.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, vorzugsweise entsprechender Phenole,

30 erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zu-erst in ein entsprechendes Metallderivat, z.B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in

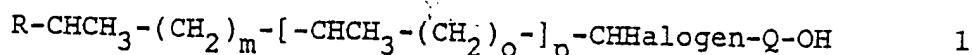
- 25 -

das entsprechende Alkalimetallalkoholat oder Alkalimetallphenolat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Aceton, 1,2-Dimethoxyethan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch einem Überschuß an wässriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20° und 100°.

Zur Herstellung von Nitrilen der Formel I können auch 10 entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen der Formel I mit einem Cyanid umgesetzt werden, zweckmäßig mit einem Metallcyanid wie NaCN, KCN oder Cu₂(CN)₂, z.B. in Gegenwart von Pyridin in einem inerten Lösungsmittel wie DMF oder N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen zwischen 20° und 15 200°.

Die optisch aktiven Verbindungen der Formel I erhält man durch den Einsatz entsprechender optisch aktiver Ausgangsmaterialien und/oder durch Trennung der optischen Antipoden mittels Chromatographie nach bekannten Methoden.

20 Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind aliphatische Halogenverbindungen der Formel I



worin R Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,

m 2 bis 5,

25 o 0 bis 3,

- 26 -

p = 0 oder 1, und

Q = CO oder CH_2 bedeuten, sowie deren reaktionsfähige Derivate,

die Verwendung dieser Verbindungen als Zwischenprodukte

5 zur Synthese von Flüssigkristallverbindungen für ferro-elektrische Flüssigkristallmischungen mit hoher Spontanpolarisation, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung

10 der Formel 1 mit einer mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclischen Ringe aufweisenden Hydroxy- oder Carboxyverbindung oder einem ihrer reaktionsfähigen Derivate verethert oder verestert. Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.

15 Die Verbindungen der Formel 1 eignen sich vorzüglich als Zwischenprodukte zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation, z.B. insbesondere zur Herstellung von entsprechenden erfindungsgemäßen Flüssigkristallverbindungen der Formel I.

20 Bisher eingesetzte α -Halogensäuren bzw. -Alkohole (zum Beispiel 3-Methyl-2-chlorbuttersäure) wurden in mehreren Reaktionsschritten aus den entsprechenden Aminosäuren hergestellt.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, aliphatische

25 Halogenverbindungen und ihre Herstellung anzugeben, die sich durch eine besonders einfache Zugänglichkeit und Eignung zur Herstellung von Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation eignen.

Die Verbindungen der Formel 1 können nach an sich be-

30 kannten Methoden hergestellt werden, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl,

- 27 -

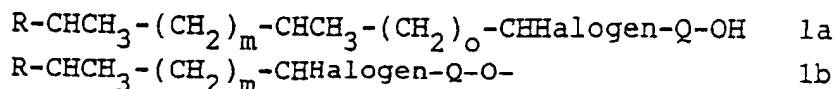
Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich
5 bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen. Alle Ausgangsmaterialien sind literaturbekannt bzw. nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

Bevorzugte Ausgangsmaterialien sind im Handel erhältliche optische aktive Alkohole wie z.B. 2-Methylbutanol
10 oder Citronellol. (S)-(-)-Citronellol kann zum Beispiel nach bekannten Methoden hydriert und zur (S)-3,7-Dimethyloctansäure oxidiert werden, deren Umsetzung mit geeigneten Halogenierungsmitteln (zum Beispiel Chlor in Gegenwart von Radikalfängern) (2R,2S,3S)-2-Chlor-
15 3,7-dimethyloctansäure liefert. Höhere Homologe sind durch Homologisierung der 3,7-Dimethyloctansäure zugänglich. Entsprechende Halogenierung von optisch aktiver 5-Methylheptansäure (erhältlich durch Malonestersynthese aus 2-Methylbutanol) liefert z.B.
20 2-Chlor-5-methylheptansäure.

Die nach der Halogenierung der optisch aktiven Carbonsäuren erhaltenen Diastereomerengemische können nach an sich bekannten Methoden durch chromatographische Trennung zerlegt werden. Die chromatographische Trennung kann jedoch auch erst beim Flüssigkristallendprodukt erfolgen. Die erhaltenen optisch aktiven Halogenkarbonsäuren können nach an sich bekannten Methoden zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden.
25 Aus den Verbindungen der Formel 1 können nach bekannten Methoden, wie z.B. Veresterung oder Veretherung mit einer Vielzahl bekannter mesogener Bausteine, eine
30 Vielzahl flüssigkristalliner Verbindungen hergestellt werden.

- 28 -

Die Verbindungen der Formel 1 umfassen dementsprechend Verbindungen der Teilformeln 1a und 1b:

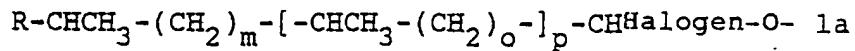


5 Verbindungen der Teilformeln 1a sind bevorzugt. R ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere bevorzugt Methyl. m ist vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere bevorzugt 3. o ist vorzugsweise 0, 1 oder 2. Insbesondere bevorzugt ist o = 0. Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere bevorzugt Chlor.

10

Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind somit Flüssigkristallverbindungen mit hoher Spontanpolarisation enthaltend mindestens zwei carbo- und/oder heterocyclische Ringe und zwei Flügelgruppen, dadurch gekennzeichnet,

15 daß mindestens eine Flügelgruppe den strukturellen Bestandteil der Formel 1a



enthält, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, sowie ferroelektrische flüssigkristalline Phasen mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Optimierung der Spontanpolarisation mindestens eine Verbindung enthaltend einen strukturellen Bestandteil der Formel 1a

20

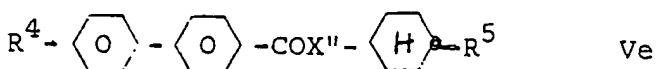
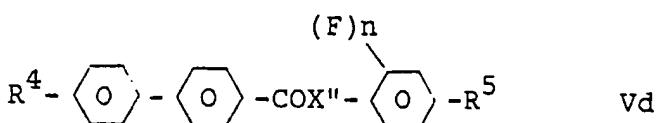
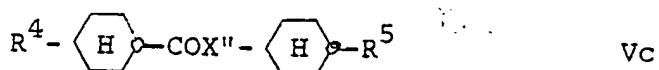
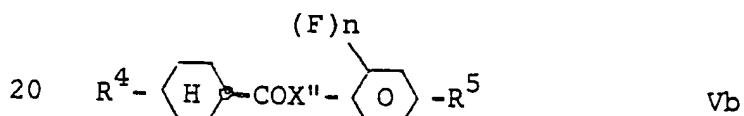
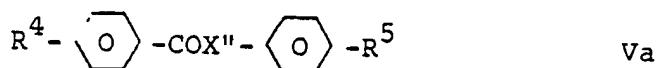


enthalten, worin R, m, o, p und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben, und

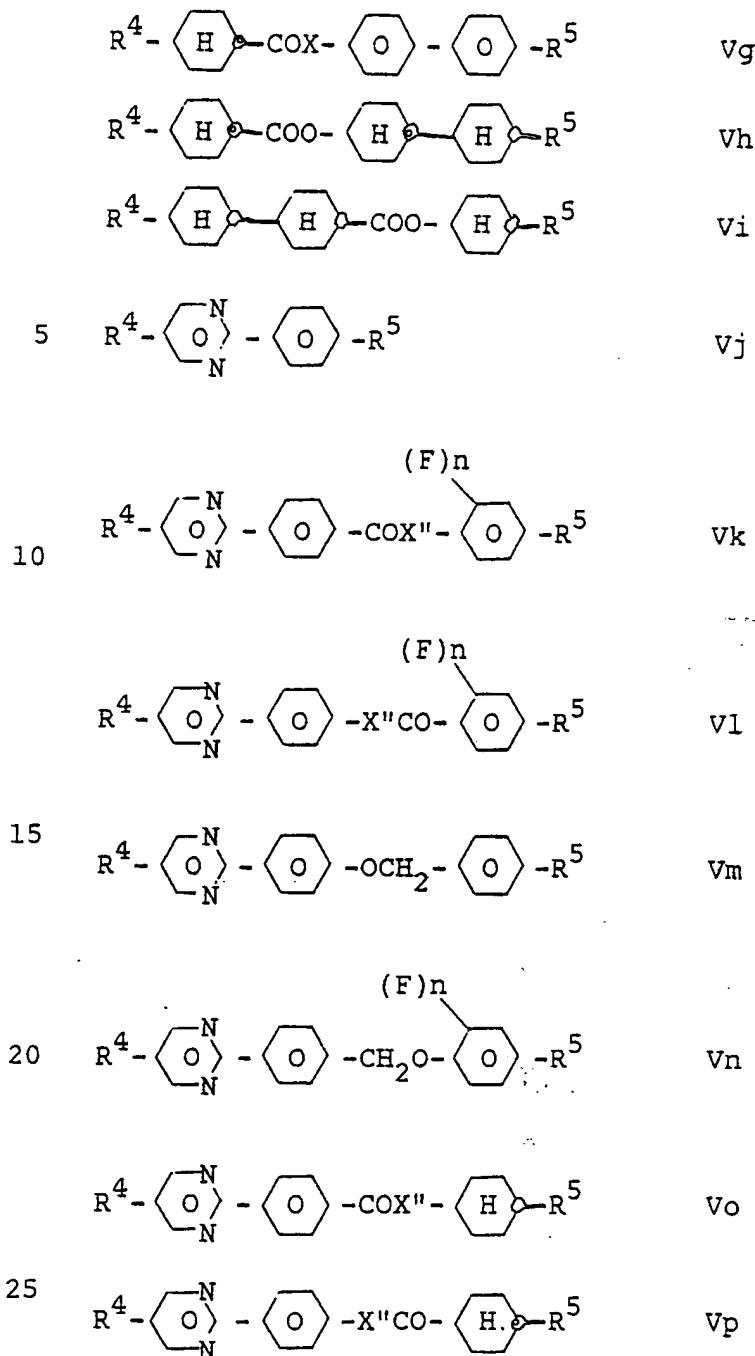
- 29 -

Flüssigkristall-Anzeigeelemente, insbesondere ferro-elektrische elektrooptische Anzeigeelemente, die als flüssigkristallines Dielektrikum eine entsprechende Phase enthalten.

5 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei Verbindungen der Formel I. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chiral getiltete smektische flüssigkristalline Phasen, deren achirale Basismischung neben Verbindungen der Formel I mindestens 10 eine andere Komponente mit negativer oder betragsmäßig kleiner positiver dielektrischer Anisotropie enthält. Diese weiteren Komponente(n) der chiralen Basismischung können 1 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, der Basismischung ausmachen. Als weitere Komponenten mit betragsmäßig kleiner positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich Verbindungen der Teilformeln Va bis Vp:



- 30 -

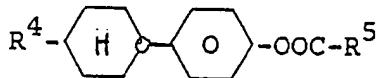


- 31 -

R^4 und R^5 sind jeweils vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 3 bis 12 C-Atomen. X'' ist O oder S, vorzugsweise O. n ist 0 oder 1.

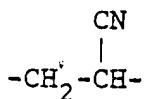
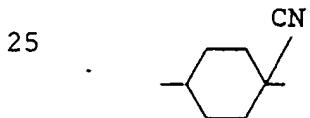
5 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Teilformeln Va, Vb, Vd und Vf, worin R^4 und R^5 jeweils geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 5 bis 10 C-Atomen bedeutet.

Die Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi eignen
 10 sich als Zusätze zur Schmelzpunktterniedrigung und werden normalerweise den Basismischungen mit nicht mehr als 5 %, vorzugsweise 1 bis 3 %, zugesetzt. R^4 und R^5 bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln Vc, Vh und Vi vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 2 bis 7, vorzugsweise 3
 15 bis 5, C-Atomen. Eine weitere zur Schmelzpunktterniedrigung in den erfindungsgemäßen Phasen geeignete Verbindungsklasse ist diejenige der Formel



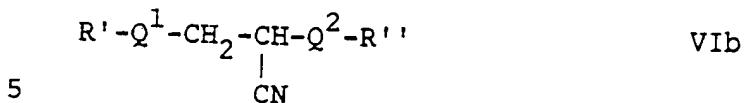
worin R^4 und R^5 die für Vc, Vh und Vi angegebene bevorzugte Bedeutung haben.
 20

Als weitere Komponenten mit negativer dielektrischer Anisotropie eignen sich weiterhin Verbindungen enthaltend das Strukturelement M, N oder O.



- 32 -

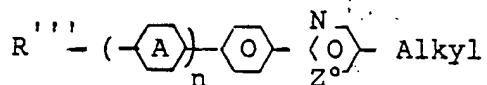
Bevorzugte Verbindungen dieser Art entsprechen den Formeln VIb und VIc:



R' und R'' bedeuten jeweils vorzugsweise geradkettige Alkyl- oder Alkoxy-Gruppen mit jeweils 2 bis 10 C-Atomen.
Q¹ und Q² bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, 4,4'-Biphenylyl, 4-(trans-4-Cyclohexyl)-phenyl, trans,trans-4,4'-Bicyclohexyl oder eine der Gruppen Q¹ und Q² auch eine Einfachbindung.

Q³ und Q⁴ bedeuten jeweils 1,4-Phenylen, 4,4'-Biphenylyl oder trans-1,4-Cyclohexylen. Eine der Gruppen Q³ und Q⁴ kann auch 1,4-Phenylen bedeuten, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. R''' ist ein optisch aktiver Rest mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom

Cl CN
20 | |
der Struktur -CH*- oder -CH*- . Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel VIc sind diejenigen der Formel VIc':



25 worin A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, Z° CH oder N und n 0 oder 1 bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich auch als Komponenten nematischer flüssigkristalliner Phasen, z.B. zur Vermeidung von reverse twist.

- 33 -

Diese erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Phasen bestehen aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer Verbindung der Formel I. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus
5 den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen, aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäurephenyl- oder cyclohexyl-ester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbi-
10 phenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine sowie deren N-Oxide, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane,
15 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger flüssigkristalliner Phasen in Frage kommenden Verbindungen lassen
20 sich durch die Formel I' charakterisieren,

R'-L-G-E-R''

I'

worin L und E je ein carbo- oder heterocyclisches Ring-
system aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und
Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-,
25 Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen,
2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen,
2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-
naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

- 34 -

G	$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$
	$-\text{CH}=\text{CY}-$	$-\text{CH}=\text{N}(\text{O})-$
	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
	$-\text{CO-O-}$	$-\text{CH}_2-\text{O-}$
5	$-\text{CO-S-}$	$-\text{CH}_2-\text{S-}$
	$-\text{CH}=\text{N-}$	$-\text{COO-Phe-COO-}$

oder eine C-C-Einfachbindung,

Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder $-\text{CN}$, und

10 R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy, Alkoxycarbonyl
oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis
zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch CN,
 NC , NO_2 , CF_3 , F, Cl oder Br bedeuten.

15 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' von-
einander verschieden, wobei einer dieser Reste meist
eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist. Aber auch andere
Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuch-
lich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon
sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind
nach literaturbekannten Methoden erhältlich.

20 Die erfindungsgemäßen Phasen enthalten etwa 0,1 bis 99,
vorzugsweise 10 bis 95 %, einer oder mehrerer Verbindun-
gen der Formel I. Weiterhin bevorzugt sind erfindungs-
gemäße flüssigkristalline Phasen, enthaltend 0,1-40,
vorzugsweise 0,5-30 % einer oder mehrerer Verbindungen
25 der Formel I.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in
an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponen-
ten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur..

- 35 -

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

5 Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise können Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyl-dodecyl-ammonium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammonium-tetraphenylboranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z.B. I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24, Seiten 249 - 258 (1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

10

15

Derartige Substanzen sind z.B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 02 177 beschrieben.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. F. = Schmelzpunkt, K. = Klärpunkt. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, trennt ab, trocknet die 25 organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Es bedeuten ferner:

K: Kristallin-fester Zustand, S: smektische Phase (der Index kennzeichnet den Phasentyp), N: nematischer Zustand, 30 Ch: cholesterische Phase, I: isotrope Phase. Die zwischen zwei Symbolen stehende Zahl gibt die Umwandlungstemperatur in Grad Celsius an.

- 36 -

Beispiel 1:

Ein Gemisch aus 8 g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure,
16 g p-(5-n-Octylpyrimidin-2-yl)phenol, 11,6 g N,N-
Dicyclohexylcarbodiimid, 0,6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin
5 und 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtempe-
ratur gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harn-
stoffderivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und
H₂O gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet.
Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-
10 octylpyrimidin-2-yl)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-
15 phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-
phenylester, F. 59°, K (-20°)
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
20 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpromidin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-
25 phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-
phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-
phenylester

- 37 -

3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-brompentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester

5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-
10 phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester
15 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester

3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester
20 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
25 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Methyl-2-chlorhexancarbonsäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester

30 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester
 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 38 -

3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester

5 3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester

3-Chlor-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester

10 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-pentylpyrazin-2-yl)-phenylester

3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-hexylpyrazin-2-yl)-phenylester

3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-heptylpyrazin-2-yl)-phenylester

15 3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-octylpyrazin-2-yl)-phenylester

3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-nonylpyrazin-2-yl)-phenylester

3-Brom-2-methylpentansäure-p-(5-decylpyrazin-2-yl)-phenylester

20 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylypyrimidin-2-yl)-phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester

25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 64°, K (-10°)

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester

30 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 39 -

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester

5 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylypyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester

10 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester, F. 50°

15 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester

20 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester

25 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylypyrimidin-2-yl)-phenylester

3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-phenylester

30 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-phenylester

3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

- 40 -

3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-phenylester
5 3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
3,3-Dimethyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyrimidin-2-yl)-phenylester
10
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-decylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-nonylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-octylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptylphenyl)-phenylester
15 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-heptenylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-hexylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-pentylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-butylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorbutylphenyl)-phenylester
20
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluoroctylphenyl)-phenylester
25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluorhexylethylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-perfluoroctanoyloxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-2,2,3,4,4,4-hexafluor-
30 butoxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,7-trihydroperfluorheptoxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(p-n-1,1,5-trihydroperfluorpenoxyphenyl)-phenylester

- 41 -

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-decylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-nonylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-octylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptylphenyl)-phenylester
5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-heptenylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-hexylphenyl)-phenylester,
F. 68°
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-pentylphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-butylphenyl)-phenylester
10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorbutylphenyl)-
phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylphenyl)-
phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctylphenyl)-
15 phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluorhexylethylphenyl)-
phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-perfluoroctanoyloxyphenyl)-
phenylester
20 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-2,2,3,4,4,4-hexafluorbutoxy-
phenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,7-trihydroperfluor-
heptoxyphenyl)-phenylester
3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(p-1,1,5-trihydroperfluor-
25 pentoxyphenyl)-phenylester

Beispiel 2:

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit werden bei 0° zu einem
Gemisch von 4,9 g Hydrochinon-4-cyan-4-octylcyclohexan-
carbonsäureester (erhältlich durch Veresterung von
30 4-Cyan-4-octylcyclohexancarbonsäure mit Hydrochinonmono-
benzylether und anschließende Abspaltung der Benzyl-

- 42 -

gruppe durch katalytische Hydrierung), 1,87 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure und 170 mg 4-N,N'-Dimethylaminopyridin in 30 ml Dichlormethan 3,1 g Di-cyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan zugetropft.

5 Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur, Filtrieren und üblicher Aufarbeitung des Filtrats erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-octyl-cyclohexylcarbonyloxy)-phenylester.

Analog werden hergestellt:

10 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexyl-carbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl-carbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl-carbonyloxy)-phenylester
15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl-carbonyloxy)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-decylcyclohexyl-oxycarbonyl)-phenylester
20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl-oxycarbonyl)-phenylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl-oxycarbonyl)-phenylester
25 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl-oxycarbonyl)-phenylester

Beispiel 3:

Man löst 0,1 Mol 4-(p-Pentyloxyphenyl)benzylnitril und 0,3 Mol (S)-1-Brom-2-methylbutan in 70 ml Toluol, versetzt mit 0,11 Mol NaNH₂ (50 % in Toluol) und kocht

30 5 Stunden. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4'-Pentyloxy-4-(1-cyan-(S)-3-methylpentyl)biphenyl.

- 43 -

Analog werden hergestellt:

4'-Hexyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Heptyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Octyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
5 4'-Nonyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Decyloxy-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Pentyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Hexyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Heptyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
10 4'-Octyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Nonyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-Decyl-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-(4-Pentylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-(4-Hexylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
15 4'-(4-Heptylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-(4-Octylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-(4-Nonylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4'-(4-Decylcyclohexyl)-4-(1-cyan-3-methylpentyl)biphenyl
4-(4-Pentylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
20 4-(4-Hexylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
4-(4-Heptylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
4-(4-Octylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
4-(4-Nonylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol
4-(4-Decylcyclohexyl)-(1-cyan-3-methylpentyl)benzol

25 5-Pentyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
5-Hexyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
5-Heptyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
5-Octyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
5-Nonyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin
30 5-Decyl-2-[p-(1-cyan-3-methylpentyl)phenyl]-pyrimidin.

- 44 -

Beispiel 4:

Ein Gemisch von 5,3 g p-[p-(4-Cyan-4-octyl-cyclohexyl)-phenyl]-phenol (erhältlich durch alkalische Etherspaltung aus r-1-Cyan-cis-4-(4'-propyloxybiphenyl-4-yl)-5-l-octylcyclohexan mit Kalium-tert.-butylat in NMP bei 180°), 1,9 g optisch aktiver 2-Chlor-3-methyl-buttersäure und 170 g DMAP werden in 40 ml CH₂Cl₂ suspendiert. Dann werden bei 0° 3,1 g DCC in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Dicyclohexylharnstoffes und üblicher Aufarbeitung erhält man optisch aktiven 2-Chlor-3-methyl-buttersäure-4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester, K. 81 S_A 138 I.

Analog werden hergestellt:

15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
25 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
30 2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester

- 45 -

2-Chlor-3-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-nonylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
5 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-decylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-heptylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-hexylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
10 2-Chlor-4-methylpentansäure-4'-(4-cyan-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
20 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
25 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-decoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-nonoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
30 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-octoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester

- 46 -

2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-
hexoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-
pentoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
5 2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-
butoxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-2-[r-1-Cyan-cis-4-(4'-
propoxylbiphenyl-4-yl)-cyclohexyl]-ethylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclo-
10 hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
15 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-propylester

2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-hexylcyclo-
20 hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-butylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-pentylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
25 2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-heptylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester
2-Chlor-3-methylbuttersäure-1-{p-[p-(4-cyan-4-octylcyclo-
hexyl)-phenyl]-phenoxy}-2-ethylester

- 47 -

Beispiel 5:

Durch Veresterung von 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-cyano-1-(2-hydroxypropyl)-cyclohexan (erhältlich aus 4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonitril

5 durch Alkylierung mit optisch aktivem Propylenoxid und Lithiumdiisopropylamid als Base) mit optisch aktiver 2-Chlor-3-methylbuttersäure erhält man optisch aktives 1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-propyl-(2-chlor-3-methylbutyrate).

10 Analog werden hergestellt:

1-[4-cis-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrate)

1-[4-cis-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrate)

15 1-[4-cis-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrate)

1-[4-cis-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrate)

20 1-[4-cis-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-r-1-cyancyclohexyl]-2-ethyl-(2-chlor-3-methylbutyrate)

Beispiel 6:

0,01 Mol linksdrehende 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure ($\alpha_D^{20} = -2,3^\circ$), erhalten durch Racematspaltung mit (+)-Ephedrin und Synthese der

25 racemischen Säure durch Hydrieren der entsprechenden α -Methylzimtsäure über 5 % Pd/Kohle in Tetrahydrofuran, wird mit 0,01 Mol 2-Methylbutanol nach literaturbekannten

- 48 -

Methoden verestert. Man erhält nach Aufarbeitung und Reinigung den 3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methylpropionsäure-2-methylbutylester.

Analog werden hergestellt:

- 5 3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
10 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Octyloxyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 15 3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Propyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Butyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
20 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Pentyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Hexyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 25 3-[4-(5-Heptyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Octyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
 propionsäure-2-methylbutylester
- 3-[4-(5-Nonyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
30 propionsäure-2-methylbutylester

- 49 -

3-[4-(5-Propylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Butylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
5 3-[4-(5-Pentylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Hexylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Heptylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
10 propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Octylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Nonylpyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
15 3-[4-(5-Propyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Butyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
propionsäure-2-octylester
3-[4-(5-Pentyloxypyrimidin-(2)-yl)-phenyl-(1)]-2-methyl-
20 propionsäure-2-octylester

Beispiel 7:

Ein Gemisch aus 8 g (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure,
16 g p-(5-n-Octylpyridin-2-yl)phenol, 11,6 g N,N-Dicyclo-
hexylcarbodiimid, 0,6 g 4-N,N-Dimethylaminopyridin und
25 300 ml Dichlormethan wird über Nacht bei Raumtemperatur
gerührt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Harnstoff-
derivates wird das Filtrat mit verd. Salzsäure und H₂O
gewaschen und die org. Phase wie üblich aufgearbeitet.
Man erhält (S,S)-3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-
30 octylpyridin-2-yl)-phenylester, F. 61°.

- 50 -

Analog werden hergestellt:

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-
phenylester

5 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-
phenylester

10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-
phenylester

10 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-butylypyridin-2-yl)-
phenylester

15 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-
phenylester

20 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-
phenylester

20 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-
phenylester, F. 66°

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-
phenylester

25 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-
phenylester

3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-
phenylester

30 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-
phenylthioester

- 51 -

4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-butylypyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-phenylester
5 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester
10 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester
15 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-undecylpyridin-2-yl)-phenylester
4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-dodecylpyridin-2-yl)-phenylester

Beispiel 8:

20 9,1 g (0,03 mol) 4-(trans-4-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol (F. 94,3-95,3°, erhältlich durch Umsetzung von 4-Octyl-oxyphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmono-ethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung, Ketalspaltung und anschließende Reduktion mit
25 Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Toluol), 5,1 g (0,03 mol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure und 0,14 g (0,13 mmol) 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 15 ml Toluol gelöst. Man tropft bei Raumtemperatur eine Lösung von 6,8 g (0,033 mol) Dicyclohexylcarbodi-imid (DCC) in 10 ml Toluol zu und röhrt über Nacht, chromatographiert mit Toluol an Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält (S)-3,7-Dimethyloctansäure-[4-(4-octyloxyphenyl)]-cyclohexylester,
30 K 53 S_B (39) I.

Analog werden hergestellt:

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-pentyloxybiphenyl-4-
ylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-hexyloxybiphenyl-4-
5 ylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-heptyloxybiphenyl-4-
ylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-octyloxybiphenyl-4-
ylester

10 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-nonyloxybiphenyl-4-
ylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-4'-decyloxybiphenyl-4-
ylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)-
15 phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)-
phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)-
phenylester

20 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)-
phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)-
phenylester, F. 44° (monotrop S_C)

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)-
25 phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)-
phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)-
phenylester

30 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)-
phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)-phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-phenylester

5 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)-phenylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-pentyloxyphenyl)benzylester

10 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-hexyloxyphenyl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-heptyloxyphenyl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-octyloxyphenyl)benzylester, F. 40-41°

15 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-nonyloxyphenyl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(p-decyloxyphenyl)benzylester

20 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyrimidin-2-yl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyrimidin-2-yl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyrimidin-2-yl)benzylester

25 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyrimidin-2-yl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyrimidin-2-yl)benzylester

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyrimidin-2-yl)benzylester

- 54 -

(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-pentylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-hexylpyridin-2-yl)
benzylester
5 (S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-heptylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-octylpyridin-2-yl)
benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)
10 benzylester
(S)-3,7-Dimethyloctansäure-p-(5-decylpyridin-2-yl)
benzylester

Beispiel 9:

21,3 g (0,07 mol) 4-(trans-4-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol,
15 20,2 g (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoësäure (0,07 mol)
und 1 g (0,001 mol) DMAP werden in 150 ml Toluol gelöst.
Man tropft eine Lösung von 16,0 g DCC in 40 ml Toluol
zu, röhrt über Nacht nach, chromatographiert mit Toluol
über Kieselgel, kristallisiert aus Aceton um und erhält
20 (S)-4-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoësäure-[4-(4-octyloxy-
phenyl)]-cyclohexylester, K 76 S_B 77 S_A 86 Ch 90 I.

- 55 -

Beispiel 10:

20,4 g (50 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexancarbonsäure (erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenylmagnesiumbromid mit 1,4-Cyclohexandionmonoethylenketal, Wasserabspaltung, katalytische Hydrierung mit H₂/Pd-C, Ketalspaltung, Bildung des Tosylhydrazons, Addition von HCN an die Doppelbindung, anschließendes Erhitzen in Decalin auf 180 °C und Verseifung des Nitrils mit KOH in Diethylenglycol), 7,9 g (5 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctanol und 0,12 g (1 mmol) DMAP werden in 40 ml Toluol vorgelegt. Man tropft unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 9,9 g (55 mmol) DCC in 15 ml Toluol zu, röhrt über Nacht und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Man kristallisiert aus Toluol um und erhält trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 104 S_B 105 S_A 115 I.

Analog werden hergestellt:

trans-4-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbon-
20 säure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbon-
säure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbon-
säure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
25 trans-4-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbon-
säure-(3,7-dimethyloctyl)-ester
trans-4-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexancarbon-
säure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

30 trans-4-(p-Decyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-
dimethyloctyl)-ester

- 56 -

trans-4-(p-Nonyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

trans-4-(p-Octyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

5 trans-4-(p-Heptyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

trans-4-(p-Hexyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

10 trans-4-(p-Pentyloxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Decylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

15 p-(5-Octylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Heptylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, F 40,8-42,3°

20 p-(5-Hexylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Pentylpyrimidin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Decylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

25 p-(5-Nonylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Octylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

30 p-(5-Heptylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

- 57 -

p-(5-Hexylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(5-Pentylpyridin-2-yl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

5 p-(p-Dodecyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 59 S_A (52) I

p-(p-Undecyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

10 p-(p-Decyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(p-Nonyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 53 S_A 54 I

p-(p-Octyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester, K 45 S_C* 48 S_A 58 I

15 p-(p-Heptyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(p-Hexyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

20 p-(p-Pentyloxyphenyl)-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester

p-(p-Dodecyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

p-(p-Undecyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

25 p-(p-Decyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

p-(p-Nonyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

p-(p-Octyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

30 p-(p-Pentyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

- 58 -

p-(p-Heptyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(p-Hexyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester, K 44 S_A 50 I
5 p-(p-Pentyloxybenzoyloxy)-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

p-(trans-4-Dodecylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Undecylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
10 p-(trans-4-Decylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Nonylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
15 p-(trans-4-Octylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
p-(trans-4-Heptylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester, S_B-9 I
p-(trans-4-Hexylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester
20 p-(trans-4-Pentylcyclohexyl-benzoësäure-(3,7-dimethyl-octyl)-ester

Beispiel 11:

Zu einer Lösung von 26,4 g (120 mmol) 2,6-Di-tert.-butyl-
25 4-methylphenol in 200 ml Toluol werden 30 ml (60 mmol)
einer 2 m Lösung von Trimethylaluminium in Hexan ge-
tropft. Man röhrt 1 h bei Raumtemperatur und kühlt dann
auf -78 °C ab [Journ. Am. Chem. Soc., 107, 4573-4576
(1985)]. Nacheinander werden eine Lösung von 7,6 g
30 (20 mmol) 4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexanon in 22 ml
Toluol und 38 ml (60 mmol) einer 1,6 m Lösung von MeLi

- 59 -

in Diethylether zugetropft. Man röhrt 2 h bei -78 °C und tropft die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in 1 m Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, getrocknet (Na₂SO₄) und mit Toluol an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert.

5 Kristallisation aus Essigsäureethylester ergibt das reine 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-ol.

Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80 % in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 4,0 g

10 (15 mmol) (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan und 3,9 g (10 mmol) 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-ol gelöst in 8 ml THF gegeben. Man röhrt 20 h bei 50°C, hydrolysiert mit gesättigter NaCl-Lösung, trennt die organische Phase ab und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Nach Einengen erhält

15 man 1-Methyl-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexyl-1-(3,7-dimethyloctyl)-ether.

Beispiel 12:

Zu einer Suspension von 0,5 g (15 mmol) NaH (80 % in Paraffinöl) in 8 ml THF werden nacheinander 3,6 g

20 (15 mmol) 1-Jodoctan und 4,2 g (10 mmol) 1-Methyl-4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexan-1-ol [erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenyol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan, Umsetzung mit Cyclohexandionmonoethylenketal und MAD wie in Beispiel 11 beschrieben] gelöst in 8 ml THF gegeben. Man röhrt 20 h bei 50 °C, arbeitet wie üblich auf und erhält 1-Methyl-

25 4-[4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl-1-octylether.

- 60 -

Beispiel 13:

42,2 g (100 mmol) 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl)-cyclohexan-1-carbonsäure (25) [erhältlich durch Verseifung der entsprechenden Carbonitrilverbindung entsprechend DE-OS 35 20 115 bzw. der europäischen Patentanmeldung 85 101 858.0] werden analog zu vorhergehenden Beispielen mit 15,8 g (100 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctanol zu 1-Methyl-trans-4-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-cyclohexan-1-carbonsäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester verestert.

10 Analog werden hergestellt:

4-[trans-4-(4-Octylcyclohexyl)-cyclohexyl]-benzoësäure-(3,7-dimethyloctyl)-ester.

Beispiel 14:

31,0 g (100 mmol) 4'-Octyloxybiphenylcarbaldehyd (erhältlich durch Reduktion des entsprechenden Nitrils mit DIBAH), 18,8 g (100 mmol) (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-propan-1,3-diol [erhältlich durch LiAlH₄-Reduktion von (S)-2-(3,7-Dimethyloctyl)-malonsäuredimethylester, welcher durch Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan in Methylchlorid/H₂O/NaOH/Tetrabutylammoniumhydrogensulfat zugänglich ist] und 1,9 g p-Toluolsulfonsäurehydrat werden in einer Mischung aus 150 ml Cyclohexan und 15 ml Petroleumbenzin (Siedebereich 40-60 °C) erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Aluminiumoxid und Kristallisation erhält man optisch aktives trans-2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan.

- 61 -

Beispiel 15:

35,7 g 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-propan-1,3-diol [erhältlich durch Umsetzung von 4'-Octyloxybiphenyl-4-ylbromid mit deprotoniertem Cyanessigester unter $Pd(PPh_3)_4$ -Katalyse (J. Chem. Soc., Chem. Commun. 932, 1984), Verseifung des Nitrils mit HCl/Ethanol zu 35 und Reduktion mit $LiAlH_4$ in THF] werden mit (S)-3,7-Dimethyloctanal [erhältlich durch Umsetzung von (S)-Dihydrocitronellol mit Pyridiniumchlorochromat in Methylenchlorid] und p-Toluolsulfonsäure in Cyclohexan/Petroleumbenzin wie im vorhergehenden Beispiel beschrieben zu optisch aktivem trans-5-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-2-(3,7-dimethyloctyl)-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 16:

15 33,9 g (100 mmol) 4'-(3,7-Dimethyloctyloxy)-biphenylcarboxaldehyd (erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenylol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan, Brom/Cyan-Austausch und Reduktion des Nitrils mit DIBAH) werden mit 2-Octylpropan-1,3-diol und p-Toluolsulfonsäure wie 20 in den vorhergehenden Beispielen beschrieben zu optisch aktivem trans-2-[4'-(3,7-dimethyloctyloxybiphenyl-4-yl)-5-octyl-1,3-dioxan umgesetzt.

Beispiel 17:

25 34,7 g (100 mmol) (S)-1,1,3,3-Tetraethoxy-2-(2,6-dimethylheptyl)-propan [erhältlich durch Umsetzung von (S)-3,7-Dimethyloctanal mit Piperidin in Gegenwart von K_2CO_3 und anschließende Umsetzung des (S)-N-(3,7-Dimethyl-1-octenyl)-piperidins mit Orthoameisensäuretriethylester/ $FeCl_3$] werden mit 36 ml Ethanol und 2 ml 5 % H_2SO_4 7 h

- 62 -

bei 40 °C gerührt. Dann tropft man diese Lösung zu einer Lösung von 24,7 g (220 mmol) Kalium-tert.-butylat und 13,8 g 4-Hydroxyphenylamidin-Hydrochlorid in 60 ml Ethanol. Man röhrt 3 h bei Raumtemperatur, säuert mit konz. Salzsäure an, saugt vom ausgefallenen KCl ab, engt die Lauge ein und bringt sie zur Kristallisation. Die rohen Kristalle werden aus CH_2Cl_2 umkristallisiert zu reinem p-[5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin-2-yl]-phenol. Davon werden 29,8 g (50 mmol) zu einer Suspension von 5 g KOH in 50 ml Toluol und 2,1 g Polyethylen glycol gegeben. Bei 50 °C werden 14,5 g 1-Bromoctan zugetropft. Man röhrt über Nacht bei 50°, arbeitet wie üblich auf und erhält 2-p-Octyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin.

15 Analog werden hergestellt:

2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

20 2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

25 2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin
2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

30 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyrimidin

- 63 -

2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
5 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyrimidin

2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
10 2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyrimidin

2-(4-Decyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
15 2-(4-Nonyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Octyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Heptyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
20 pyrimidin
2-(4-Hexyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Pentyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin

25 2-(4-Decyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Nonyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin
2-(4-Octyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
30 pyrimidin

- 64 -

2-(4-Heptyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin

2-(4-Hexyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin

5 2-(4-Pentyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyrimidin

2-p-Decyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin

2-p-Nonyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin

2-p-Heptyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin

10 2-p-Hexyloxyphenyl-5-(2,6-dimethylheptyl)-pyridin

2-(4'-Decyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

2-(4'-Nonyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

15 2-(4'-Octyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

2-(4'-Heptyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

2-(4'-Hexyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

20 2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

2-(4'-Pentyloxybiphenyl-4-yl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
pyridin

2-p-Decyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

2-p-Nonyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

25 2-p-Octyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

2-p-Heptyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

2-p-Hexyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

2-p-Pentyloxyphenyl-5-(3,7-dimethyloctyl)-pyridin

30 2-p-Decyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin

2-p-Nonyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin

- 65 -

2-p-Octyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Heptyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Hexyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin
2-p-Pentyloxyphenyl-5-(4,8-dimethylnonyl)-pyridin

5 2-(4-Decyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Nonyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Octyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
10 pyridin
 2-(4-Heptyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Hexyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
15 2-(4-Pentyloxy-2-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin

 2-(4-Decyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
20 2-(4-Nonyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Octyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Heptyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
25 2-(4-Hexyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin
 2-(4-Pentyloxy-3-fluorophenyl)-5-(2,6-dimethylheptyl)-
 pyridin

- 66 -

Beispiel 18:

Zu einer Lösung von 10,1 g (100 mmol) Diisopropylamin in 100 ml THF tropft man bei -10 °C 62,5 ml (100 mmol) einer 1,6 m Lösung von Butyllithium in Hexan. Man röhrt 5 15 min bei -10 °C, kühlt dann auf -78 °C ab und tropft eine Lösung von 28,9 g (100 mmol) trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexancarbonitril in 100 ml THF zu. Man röhrt 15 min bei -78° nach und tropft dann 26,8 g (S)-3,7-Dimethyljodoctan bei -78° zu. Es wird bei -78° 10 3 h gerührt. Dann lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, gießt auf 0,5 l ln Salzsäure, schüttelt mit Toluol aus und chromatographiert mit Toluol an Kieselgel. Umkristallisation aus Methanol ergibt optisch aktives r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyl)-15 cyclohexan, K 45 S_B (42) I.

Beispiel 19:

Durch Umsetzung von optisch aktivem α-(2-Methylbutyloxy)-propionsäurechlorid [erhältlich durch Umsetzung von L-(+)-Ethyllactat mit optisch aktivem 2-Methylbutyljodid 20 in Gegenwart von Ag₂O, Esterspaltung und Überführung in das Säurechlorid mit Thionylchlorid] mit 4-(n-Octyloxy)-4'-hydroxybiphenyl erhält man 4-(n-Octyloxy)-4'-(α-(2-methylbutyloxy)-propanoxyloxy)-biphenyl.

Beispiel 20:

25 Im Dunkeln wird bei 140 °C in eine Lösung von 6,20 g (60 mmol) Chlorsulfonsäure und 0,743 g (3 mmol) p-Chlor-anil in 103,36 g (600 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure für 2 h ein Gemisch aus Chlor und Sauerstoff eingeleitet. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt in

- 67 -

CH₂Cl₂ auf und schüttelt nacheinander mit einer Na₂S₂O₃-Lösung und Wasser aus. Die organische Phase wird getrocknet (Na₂SO₄) und eingeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure.

5

Beispiel 21:

Zu einer Suspension von 7,97 g (210 mmol) LiAlH₄ in 400 ml Ether wird bei 0 °C unter N₂ eine Lösung von 41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure getropft. Man röhrt 15 Minuten nach und hydrolysiert durch Zutropfen eines Gemisches aus 20 ml Wasser und 80 ml THF. Man versetzt mit 600 ml verdünnter H₂SO₄, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige Phase noch zweimal mit Ether aus. Die vereinigte organische Phase wird mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung geschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄) und eingeengt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanol.

10

15

Beispiel 22:

20 Zu 27,56 g (160 mmol) (S)-3,7-Dimethyloctansäure gibt man unter Rühren 46,4 ml (640 mmol) Thionylchlorid und erwärmt anschließend auf 70 °C. Nach 1 h kühlt man auf 20 °C ab und gibt 42,73 g (320 mmol) N-Chlorsuccinimid und 5 Tropfen konz. Salzsäure zu der Lösung. Die Suspension wird wieder auf 70 °C erhitzt. Nach 1,5 h destilliert man das überschüssige Thionylchlorid ab (im Vakuum), nimmt den Rückstand in 80 ml CCl₄ auf und saugt vom Succinimid ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäurechlorid als hellgelbes Öl.

25

30

- 68 -

IR(Film): 1808 cm⁻¹ (COCl)

¹H-NMR (200 MHz): 0,80-0,95 (6H,2d,2 CH₃); 0,97-1,16 (3H,d,CH₃), 1,16-1,66 (7H,m, 3 CH₂ und 1 CH); 2,24-2,53 (1H,m,CH₃CH CHCl); 4,40-4,66 (1H,2d,CHCHClCOCl).

5 Beispiel 23:

41,34 g (200 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctansäure, 59,69 g (200 mmol) p-(5-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol und 2,44 g 4-N,N'-Dimethylaminopyridin (DMAP) werden in 320 ml Toluol gelöst. Man tropft eine Lösung von 41,27 g Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in 46 ml Toluol zu und röhrt 20 h. Man filtriert mit Toluol über 1 kg Kieselgel und engt zur Trockne ein. Das so erhaltene Diastereomerengemisch wird chromatographisch getrennt. Die beiden Diastereomeren werden aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

20 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decyl-pyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecyl-pyrimidin
25 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octyl-pyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptyl-pyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexyl-pyrimidin

- 69 -

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-decyl-
pyridin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-undecyl-
pyridin

5 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-nonyl-
pyridin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-octyl-
pyridin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-heptyl-
10 pyridin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-phenyl-5-hexyl-
pyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
15 5-undecylpyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-decylpyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-nonylpyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
20 5-octylpyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-heptylpyridin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-hexylpyridin

25 2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-undecylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-decylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
30 5-nonylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-octylpyrimidin

- 70 -

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-heptylpyrimidin

2-[4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-biphenyl-4-yl]-
5-hexylpyrimidin

5 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-undecyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-decyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-nonyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-octyloxybiphenyl
 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-heptyloxybiphenyl
10 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-4-hexyloxybiphenyl

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-undecyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-decyl-
oxyphenylester

15 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-nonyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-octyl-
oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-heptyl-

20 oxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-hexyl-
oxyphenylester

Beispiel 24:

Zu einer Lösung von 32,83 g (110 mmol) p-(5-Nonylpyrimi-
25 din-2-yl)-phenol, 23,32 g (121 mmol) (2R,2S,3S)-2-Chlör-
3,7-dimethyloctanol und 28,85 g Triphenylphosphin in
270 ml THF werden 18,8 ml (121 mmol) Diethylazodicarboxy-
lat getropft. Man röhrt 18 h bei Raumtemperatur und
engt dann ein. Durch Umkristallisation aus Toluol ent-
fernt man das Triphenylphosphinoxid. Das Diastereomeren-

30

- 71 -

gemisch wird chromatographisch getrennt und die beiden Diastereomeren werden aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 2-p-[(2R,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin und 2-p-[(2S,3S)-2-Chlor-3,7-dimethyl-octyloxy]-phenyl-5-nonylpyrimidin.

Analog werden hergestellt:

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
10 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin

2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-nonylpyridin
15 2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
2-p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
undecylpyridin
20 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
decylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
nonylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
25 octylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
heptylpyridin
2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
hexylpyridin

- 72 -

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
undecylpyrimidin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
decylpyrimidin

5 2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
nonylpyrimidin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
octylpyrimidin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
10 heptylpyrimidin

2-(4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl-4-yl]-5-
hexylpyrimidin

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxybiphenyl

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxybiphenyl

15 4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-nonyloxybiphenyl

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxybiphenyl

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxybiphenyl

4'-(2-Chlor-3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxybiphenyl

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-

20 undecyloxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-
decyloxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-
nonyloxyphenylester

25 p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-
octyloxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-
heptyloxyphenylester

p-(2-Chlor-3,7-dimethyloctanoyloxy)-benzoësäure-p-

30 hexyloxyphenylester

- 73 -

Beispiel 25:

Zu einer Lösung von 16,2 g Natriummethylat und 0,2 mol
p-(5-n-Nonylpyrimidin-2-yl)-phenol in 150 ml Methanol
werden in der Siedehitze 80,5 g (S)-3,7-Dimethyl-1-
5 jodoctan getropft. Nach 5 h wird wie üblich aufgearbei-
tet. Man erhält optisch aktives 2-p-(3,7-dimethyloctyl-
oxy)-phenyl-5-nonylpyrimidin, K 27 S_A 40 I.

Analog werden hergestellt:

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyrimidin
10 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyrimidin
15 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyrimidin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyrimidin

2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-pentylpyridin
20 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-hexylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-heptylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-octylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-decylpyridin
25 2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-undecylpyridin
2-p-(3,7-dimethyloctyloxy)-phenyl-5-dodecylpyridin

4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyl-biphenyl
4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyl-biphenyl

- 74 -

- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-pentyloxy-biphenyl
- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-hexyloxy-biphenyl
- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-heptyloxy-biphenyl
- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-octyloxy-biphenyl
- 5 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-decyloxy-biphenyl
- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-undecyloxy-biphenyl
- 4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-4-dodecyloxy-biphenyl

Beispiel 26

Aus optisch aktiver trans-4-(4-Oxo-6-methyl-2-heptyl)-cyclohexancarbonsäure erhältlich aus (+)-Juuvabion und p-Octyloxyphenol erhält man analog Beispiel 8 trans-4-(4-Oxo-6-methyl-2-heptyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-octyloxyphenylester).

Beispiel 27

Zu 10,1 g (0,1 mol) Diisopropylamin in 70 ml THF werden unter 15 Stickstoffatmosphäre bei -10°C nacheinander 62,5 ml (0,1 mol) einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 37,6 g (0,1 mol) 4-(4-Cyanocyclohexyl)-4'-heptyloxybiphenyl in 40 ml THF getropft. Es wird 20 Minuten gerührt. Dann gibt man ebenfalls bei -10°C eine Lösung von 29,5 g (S)-3,7-Dimethyl-1-iodoctan zu und röhrt 20 Minuten bei Raumtemperatur nach. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-heptyloxybiphenyl, K 89 S_C* 109 SA 118 I.

Analog werden hergestellt:

- 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-pentyloxybiphenyl
- 25 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-hexyloxybiphenyl
- 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-octyloxybiphenyl
- 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-nonyloxybiphenyl
- 4-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-4'-decyloxybiphenyl
- p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-pentyloxybenzol
- 30 p-4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-hexyloxybenzol

- 75 -

- p-/4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-heptyloxybenzol
- p-/4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-octyloxybenzol
- p-/4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-nonyloxybenzol
- p-/4-Cyano-4-(3,7-dimethyloctyl)-cyclohexyl7-decyloxybenzol
- 5 1-Cyan-1-(3,7-dimethylocyl)-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexan, F. 45°

Beispiel 28

Zu 10,1 g (0,1 mol) Diisopropylamin in 70 ml THF werden unter Stickstoffatmosphäre bei -10°C nacheinander 62,5 ml (0,1 mol) einer 1,6 m Lösung von n-Butyllithium in Hexan und 41,8 g (0,1 mol) 4-(4-Cyanocyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloxy)-biphenyl erhältlich durch Veretherung von 4'-Brombiphenyl-4-ol mit (S)-3,7-Dimethyl-1-jodoctan, Grignardreaktion des Ethers mit 1,4-Cyclohexandion-monoethylenketal, Wasserabspaltung, Hydrierung der Doppelbindung, 15 Verseifung des Ketals, Umsetzung zum Tosylhydrazon, Addition von HCN an die Doppelbindung und anschließendes Erhitzen in Decalin auf 180°C in 40 ml THF getropft. Es wird 20 Minuten gerührt. Dann gibt man ebenfalls bei -10°C 19,7 g (0,11 mol) 1-Bromheptan zu und röhrt 20 Minuten bei Raumtemperatur nach. Nach 20 üblicher Aufarbeitung erhält man 4-(4-Cyano-4-heptylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl.

Analog werden hergestellt:

- 4-(4-Cyano-4-pentylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl
- 25 4-(4-Cyano-4-hexylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl
- 4-(4-Cyano-4-octylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl
- 30 4-(4-Cyano-4-nonylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl
- 4-(4-Cyano-4-decylcyclohexyl)-4'-(3,7-dimethyloctyloxy)-biphenyl

- 76 -

4-(4-Cyano-4-pentylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
4-(4-Cyano-4-hexylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
5 4-(4-Cyano-4-heptylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
4-(4-Cyano-4-octylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
10 4-(4-Cyano-4-nonylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol
4-(4-Cyano-4-decylcyclohexyl)-1-(3,7-dimethyloctyloxy)-
benzol

Beispiel 29

a) Zu 25 ml THF werden bei -20° 34,4 ml einer 1,6 m Lösung
15 von Butyllithium in Hexan gegeben. Dann gibt man bei -70°
7,8 ml Diisopropylamin, 7,1 g DMPU und 6,8 g p-Tolunitril
in 15 ml THF zu. Nach ca. 20 Minuten werden bei dieser
Temperatur 13,4 g S-3,7-Dimethyloctyljodid (herstellbar
aus S-Citronellol durch Hydrierung, Überführung des
20 Alkohols in das entsprechende Sulfonat (Mesylat oder
Tosylat) und anschließender Finkelstein Reaktion) zuge-
geben. Man röhrt unter Erwärmung auf Zimmertemperatur
12 Stunden und erhält nach üblicher Aufarbeitung S-p-(4,8-
Dimethylnonyl)-benzonitril.

25 b) 63,3 g S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzonitril werden unter
Stickstoffatmosphäre zusammen mit 34,4 g KOH (85 %ig)
in 100 ml Diethylenglykol 24 Stunden auf 140° erhitzt.
Nach der Reaktion wird mit 1 l Wasser verdünnt und mit
konzentrierter HCl angesäuert. Nach Absaugen, Waschen,
30 Trocknen und Umkristallisieren erhält man S-p-(4,8-Di-
methylnonyl)-benzoësäure (Schmelzpunkt 48,5°).

c) S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoësäure wird in das Säurechlorid übergeführt und mit trans-4-(p-Octyloxyphenyl)-cyclohexanol verestert. Man erhält optisch aktiven
5 S-p-(4,8-Dimethylnonyl)-benzoësäure-/trans-4-(p-octyl-oxyphenyl)-cyclohexylester⁷, F. 48° K. 90°.

Beispiel A:

Eine flüssigkristalline Phase, bestehend aus

3,3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3,3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
10 3,3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3,3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7,8 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
25,6 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
31,1 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
15 15,6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
6,7 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan

20 wird mit jeweils 10 % der optisch aktiven Verbindungen A, B und C versetzt:

A: 3-Methyl-2-chlorbuttersäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
B: 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester
25 C: 4-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-heptylpyrimidin-2-yl)-phenylester

Die beobachteten Phasenübergangstemperaturen und die Werte für die Spontanpolarisation bei 20° sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	opt. aktive Verbindung	S_C^*/S_A	S_A/Ch	Ch/I	P_s
	A	73	78	95	14,3
	B	76	77	85	12,7
	C	74	78	95	6,5

10 Beispiel B:

Man stellt eine flüssigkristalline Phase her bestehend aus

- 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 15 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
- 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
- 28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
- 20 14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
- 6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
- 25 10 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-4'-(4-cyan-4-octylcyclohexyl)-biphenyl-4-yl-ester.

Beispiel C:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-
10 octylcyclohexan
14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-
hexylcyclohexan
6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-
(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
15 10 % 4,4'-Bis-(2-Chlor-3-methylbutyryloxy)-biphenyl

hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von
38 nC/cm² und eine S_C*/Ch-Umwandlung bei 68°.

Beispiel D:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

20 3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
25 23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-
octylcyclohexan

14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
5 10 % 3-Methyl-2-Chlorbuttersäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester

hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 18 nC/cm².

Beispiel E:

10 Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin
15 7 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
23 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin
28 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-butyloxybiphenyl-4-yl)-1-octylcyclohexan
14 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptylbiphenyl-4-yl)-1-hexylcyclohexan
20
6 % r-1-Cyan-cis-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexan und
10 % 3-Methyl-2-chlorpentansäure-p-(5-n-octylpyridin-2-yl)-phenylester
25 hat bei Raumtemperatur eine Spontanpolarisation von 19 nC/cm².

Beispiel F:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
5 3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
3 % r-1-Cyan-cis-4-[4'-trans-4-pentylcyclohexyl]-
10 biphenyl-4-yl]-1-pentylcyclohexan,
15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
nonylcyclohexan
15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-
octylcyclohexan
15 10 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-[4'-(4-cyan-4-octyl-
cyclohexyl)-biphenyl-4-yl]-ester (optisch aktiv),
6 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-heptyloxybiphenyl-4-yl)-1-
(2-methylbutyl)-cyclohexan (optisch aktiv) und
8 % r-1-Cyan-cis-4-[4'-(7-cyan-octyloxy)-biphenyl-
20 4-yl]-1-hexylcyclohexan (optisch aktiv)

zeigt S_C^*/S_A 60°, S_A/Ch 63°, Ch/I 84° und $P_s = 20 \text{ nC/cm}^2$.

Beispiel G:

Eine flüssigkristalline Phase bestehend aus

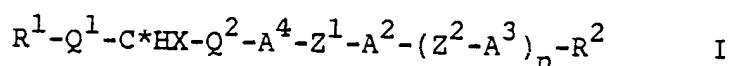
3 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin;
25 3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
3 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,
3 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
3 % 2-p-Octyloxyphenyl-5-nonylpyridin,
30 25 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-nonylpyrimidin,

15 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-octyloxybiphenyl-4-yl)-1-octyl-
cyclohexan,
5 % p-(4-Cyan-4-heptylcyclohexyl)-benzoësäure-p-
heptyl-phenylester,
5 % r-1-Cyan-cis-4-pentylcyclohexancarbonsäure -p-
(trans-4-propylcyclohexyl)-phenylester,
5 % r-1-Cyan-cis-4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-1-heptyl-
cyclohexan und
12 % 2-Chlor-3-methylbuttersäure-p-(5-nonylpyridin-2-yl)-
phenylester (optisch aktiv)

zeigt S_C^*/S_A 61°, S_A/Ch 64°, Ch/I 82° und $P_S = 16 \text{ nC/cm}^2$.

Patentansprüche

1. Optisch aktive Verbindungen der Formel I



worin

5 R^1 und R^2 jeweils eine geradkettige oder verzweigte
 Alkyl- oder Perfluoralkyl-Gruppe mit jeweils
 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere
 CH_2 - bzw. CF_2 -Gruppen durch eine Gruppierung
 ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S-, -CO-, -O-CO-,
 -S-CO-, -O-COO-, -CO-O-, -CO-S-, -CH=CH-, -CHHalogen-
 und -CHCN- oder auch durch eine Kombination
 von zwei geeigneten Gruppierungen ersetzt
 sein können, wobei zwei Heteroatome nicht
 direkt miteinander verknüpft sind, eine
 der Gruppen R^1 und R^2 auch F, Cl, Br oder
 CN und R^2 auch H,

10 A^2 , A^3 und A^4
 jeweils unsubstituiertes oder durch ein
 oder zwei F- und/oder Cl-Atome und/oder
 CH_3 -Gruppen und/oder CN-Gruppen substi-
 tuiertes 1,4-Phenlen, worin auch eine
 oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein
 können, 1,4-Cyclohexyen, worin auch ein

5

oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O-Atome und/oder S-Atome ersetzt sein können, Piperidin-1,4-diyl, 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen-, Naphthalin-2,6-diyl-, Decahydronaphthalin-2,6-diyl- oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl- Gruppen,

z¹ und z² jeweils -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,

10

X Halogen, CN oder CH₃,

n 0 oder 1,

15

Q¹ eine Einfachbindung oder Alkylen mit 1 bis 3 C-Atomen, worin auch eine CH₂- Gruppe durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen- und/ oder -CHCN- ersetzt sein kann, und

20

Q² Alkylen mit 1 bis 6 C-Atomen, worin auch eine oder zwei CH₂-Gruppen durch -O-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -CH=CH-COO-, -CH=CH-, -CHHalogen und/oder -CHCN- ersetzt sein können, wobei zwei Heteroatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder eine Einfachbindung

bedeutet,

mit den Maßgaben, daß

- (a) R^1-Q^1- eine Gruppe mit mindestens einer Verzweigung ist, und
- 5 (b) $X CH_3$ ist und/oder R^1-Q^1- eine Gruppe mit mindestens zwei Verzweigungen ist, falls
 $-A^4-Z^1-A^2-R^2$ 4'-Alkoxybiphenyl-4-yl und $Q^2-CO-O-$ bedeutet.

10 2. Chirale getilte smektische flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine optisch aktive Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.

15 3. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 als Komponenten flüssigkristalliner Phasen.

4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum eine Phase nach Anspruch 2 enthält.

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : C07D 239/26, 241/12, 239/26 C07C 69/63, 121/46, 121/66 C07C 121/75, 121/48 C07D 213/30, C07C 69/24 C07D 213/55, C07C 69/92 C09K 19/12, 19/30, 19/34	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/05018 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. August 1987 (27.08.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE87/00036		HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3a, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Reuterallee 44, D-6100 Darmstadt (DE). WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestrasse 34, D-6103 Griesheim (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Januar 1987 (31.01.87)		(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).
(31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 04 905.0 P 36 30 771.8		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.
(32) Prioritätsdaten: 17. Februar 1986 (17.02.86) 10. September 1986 (10.09.86)		(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BE-SCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).
(33) Prioritätsland: DE		(72) Erfinder:und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EIDENSCHINK, Rudolf [DE/DE]; Kornblumenstrasse 1, D-6115 Münster (DE). ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). GEELHAAR, Thomas [DE/DE]; Trajanstrasse 12, D-6500 Mainz (DE).
(54) Title: OPTICALLY ACTIVE COMPOUNDS		(77) Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Bezeichnung: OPTISCH AKTIVE VERBINDUNGEN		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 24. März 1988 (24.03.88)
(57) Abstract		Optically active compounds containing at least two chiral centres can be used as components of chirally tilted smectic liquid crystal phases.
(57) Zusammenfassung		Optisch aktive Verbindungen die mindestens zwei chirale Zentren enthalten, können als Komponenten chiral getilfter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

Optically active compounds containing at least two chiral centres can be used as components of chirally tilted smectic liquid crystal phases.

Optisch aktive Verbindungen die mindestens zwei chirale Zentren enthalten, können als Komponenten chiral getilfter smektischer flüssigkristalliner Phasen verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich
AU Australien
BB Barbados
BE Belgien
BG Bulgarien
BJ Benin
BR Brasilien
CF Zentrale Afrikanische Republik
CG Kongo
CH Schweiz
CM Kamerun
DE Deutschland, Bundesrepublik
DK Dänemark
FI Finnland

FR Frankreich
GA Gabun
GB Vereinigtes Königreich
HU Ungarn
IT Italien
JP Japan
KP Demokratische Volksrepublik Korea
KR Republik Korea
LI Liechtenstein
LK Sri Lanka
LU Luxemburg
MC Monaco
MG Madagaskar
ML Mali

MR Mauritanien
MW Malawi
NL Niederlande
NO Norwegen
RO Rumänien
SD Sudan
SE Schweden
SN Senegal
SU Soviet Union
ID Tschad
TG Togo
US Vereinigte Staaten von Amerika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE87/00036

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. C07D 239/26; C07D 241/12; C07D 239/26; C07C 69/63;
C07C121/46; C07C 121/66; C07C 121/75; C07C 121/48;

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. ⁴	C09K 19/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0110299 (HITACHI ,LTD -CHISSO CORP.) 13 June 1984, see claims -----	1-4
X	EP, A, 0163229 (HITACHI,LTD-CHISSO CORP.) 4 December 1985, see claims -----	1-4
X	EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10 April 1985, see claims -----	1-4
X	WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3 January 1986,see claims -----	1-4
P,X	EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17 September 1986, see claims -----	1-4
P,X	WO, A, 86/04328 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 31 July 1986, see claims -----	1-4
P,X	WO, A, 86/06373 (MERCK PATENT) 6 November 1986, see claims -----	1-4

⁶ Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents; such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search 4 November 1987 (04.11.87)	Date of Mailing of this International Search Report 9 December 1987 (09.12.87)
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/DE87/00036

International Application No.

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶

-2-

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. C07D 213/30; C07C 69/24; C07D 213/55; C07C 69/92;
C09K 19/12; C09K 19/30; C09K 19/34

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹

Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
E	EP, A, 0213841 (BDH CHEMICALS LTD) 11 March 1987, see claims	1-4
E	WO, A, 87/01717 (MERCK PATENT) 26 March 1987, see claims	1-4

¹⁰ Special categories of cited documents:¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.¹⁰ "E" earlier document but published on or after the international filing date.¹⁰ "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified).¹⁰ "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means.¹⁰ "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed.¹⁰ "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.¹⁰ "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step.¹⁰ "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.¹⁰ "Z" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

4 November 1987 (04.11.87)

Date of Mailing of this International Search Report

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET**V. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE¹**

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. Claim numbers, because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claim numbers, because they relate to parts of the International application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claim numbers....., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING²

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application as follows:

-Claims 1-3, in part . Compound of formula (I) wherein n=0
-Claims 1-3 , in part. Compound of formula (I) wherein n=1

(See form PCT/ISA/206 dated 4 September 1987)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the International application.

2. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the International application for which fees were paid, specifically claims:

3. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

in part, 1-3

4. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/11/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0110299	13/06/84	JP-A- 59098051 US-A- 4576732 JP-A- 59118744 JP-A- 60032748	06/06/84 18/03/86 09/07/84 19/02/85
EP-A- 0163229	04/12/85	JP-A- 60248790 JP-A- 60248789	09/12/85 09/12/85
EP-A- 0136725	10/04/85	JP-A- 60090290	21/05/85
WO-A- 8600087	03/01/86	JP-A- 60260564 EP-A- 0191860 JP-A- 61022072 JP-A- 61024576 JP-A- 61093170 JP-A- 61129169 JP-A- 61129170 JP-A- 61200972 JP-A- 61200973 JP-A- 61215372	23/12/85 27/08/86 30/01/86 03/02/86 12/05/86 17/06/86 17/06/86 05/09/86 05/09/86 25/09/86
EP-A- 0194659	17/09/86	JP-A- 61207486 JP-A- 61231082	13/09/86 15/10/86
WO-A- 8604328	31/07/86	WO-A- 8602937 GB-A- 2170214 EP-A- 0201554 EP-A- 0211030 JP-T- 62501559	22/05/86 30/07/86 20/11/86 25/02/87 25/06/87
WO-A- 8606373	06/11/86	DE-A- 3515373 AU-A- 5860386 EP-A- 0220297 JP-T- 62502620	06/11/86 18/11/86 06/05/87 08/10/87
EP-A- 0213841	11/03/87	JP-A- 62089643	24/04/87
WO-A- 8701717	26/03/87	DE-A- 3533333 WO-A- 8701701 EP-A- 0233267	26/03/87 26/03/87 26/08/87

For more details about this annex
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

EP-A-	0238576	30/09/87
WO-A-	8705618	24/09/87
DE-A-	3608500	24/09/87

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00036

I. KLASSEKTIFFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int. Cl. 4. C 07 D 239/26; C 07 D 241/12; C 07 D 239/26; C 07 C 69/63; C 07 C 121/46; C 07 C 121/66; C 07 C 121/75; C 07 C 121/48; . .		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷ Klassifikationssystem Klassifikationssymbole Int. Cl. 4 C 09 K 19/00		
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A, 0110299 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 13. Juni 1984 siehe Ansprüche --	1-4
X	EP, A, 0163229 (HITACHI, LTD - CHISSO CORP.) 4. Dezember 1985 siehe Ansprüche --	1-4
X	EP, A, 0136725 (CHISSO CORP.) 10. April 1985 siehe Ansprüche --	1-4
X	WO, A, 86/00087 (SEIKO INSTRUMENTS & ELECTRONICS LTD - TEIKOKU CHEMICAL IND.) 3. Januar 1986 siehe Ansprüche --	1-4
P,X	EP, A, 0194659 (CHISSO CORP. - HITACHI LTD) 17. September 1986 siehe Ansprüche --	1-4
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelddatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelddatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelddatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
4. November 1987	09 DEC 1987	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL 	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

-2-

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00036

I. KLASSEKIFICATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsmodellen sind alle anzugeben) ⁵		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. C 07 D 213/30; C 07 C 69/24; C 07 D 213/55; C 07 C 69/92; C 09 K 19/12; C 09 K 19/30; C 09 K 19/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Klassifikationssystem	Recherchierte Mindestpruflstoff ⁷ Klassifikationssymbole	
Int. Cl. C		
Recherchierte nicht zum Mindestpruflstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr ¹³
P, X	WO, A, 86/04328 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 31. Juli 1986 siehe Ansprüche	1-4
P, X	WO, A, 86/06373 (MERCK PATENT) 6. November 1986 siehe Ansprüche	1-4
E	EP, A, 0213841 (BDH CHEMICALS LTD) 11. März 1987 siehe Ansprüche	1-4
E	WO, A, 87/01717 (MERCK PATENT) 26. März 1987 siehe Ansprüche	1-4

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"F" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundliegenden Prinzips oder der ihr zugrundliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
4. November 1987		
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt		

WEITERE ANGABEN ZU BLATT 2

V. BEMERKUNGEN ZU DEN ANSPRÜCHEN, DIE SICH ALS NICHT RECHERCHIERBAR ERWIESEN HABEN¹

Gemäß Artikel 17 Absatz 2 Buchstabe a sind bestimmte Ansprüche aus folgenden Gründen nicht Gegenstand der internationalen Recherche gewesen:

1. Ansprüche Nr., weil sie sich auf Gegenstände beziehen, die zu recherchieren die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. Ansprüche Nr., weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. Ansprüche Nr., weil sie abhängige Ansprüche und nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) PCT abgefaßt sind.

VI. BEMERKUNGEN BEI MANGELNDER EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG²

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

- Patentansprüche 1-3, teilweise. Verbindungen der Formel (I) worin n = 0
- Patentansprüche 1-3, teilweise. Verbindungen der Formel (I) worin n = 1

(Siehe Formblatt PCT/ISA/206 vom 4. September 1987)

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.
2. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich der internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren gezahlt worden sind, nämlich
3. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; sie ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-3, teilweise
4. Da für alle recherchierbaren Ansprüche eine Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde eine solche Gebühr nicht verlangt.

Bemerkung hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00036 (SA 15958)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/11/87.

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0110299	13/06/84	JP-A- 59098051 US-A- 4576732 JP-A- 59118744 JP-A- 60032748	06/06/84 18/03/86 09/07/84 19/02/85
EP-A- 0163229	04/12/85	JP-A- 60248790 JP-A- 60248789	09/12/85 09/12/85
EP-A- 0136725	10/04/85	JP-A- 60090290	21/05/85
WO-A- 8600087	03/01/86	JP-A- 60260564 EP-A- 0191860 JP-A- 61022072 JP-A- 61024576 JP-A- 61093170 JP-A- 61129169 JP-A- 61129170 JP-A- 61200972 JP-A- 61200973 JP-A- 61215372	23/12/85 27/08/86 30/01/86 03/02/86 12/05/86 17/06/86 17/06/86 05/09/86 05/09/86 25/09/86
EP-A- 0194659	17/09/86	JP-A- 61207486 JP-A- 61231082	13/09/86 15/10/86
WO-A- 8604328	31/07/86	WO-A- 8602937 GB-A- 2170214 EP-A- 0201554 EP-A- 0211030 JP-T- 62501559	22/05/86 30/07/86 20/11/86 25/02/87 25/06/87
WO-A- 8606373	06/11/86	DE-A- 3515373 AU-A- 5860386 EP-A- 0220297 JP-T- 62502620	06/11/86 18/11/86 06/05/87 08/10/87
EP-A- 0213841	11/03/87	JP-A- 62089643	24/04/87
WO-A- 8701717	26/03/87	DE-A- 3533333 WO-A- 8701701 EP-A- 0233267	26/03/87 26/03/87 26/08/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/ DE 87/00036 (SA 15958)

EP-A- 0238576 30/09/87
WO-A- 8705618 24/09/87
DE-A- 3608500 24/09/87

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82